

**PUB-NO:** DE004001139A1

**DOCUMENT-IDENTIFIER:** DE 4001139 A1

**TITLE:** **Organic cpds. isolation from aq. medium using cyclic oligomer - of urea, thiourea or deriv. di:aldehyde and formaldehyde, esp. for dyestuff sepn.**

**PUBN-DATE:** October 25, 1990

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
<b>BUSCHMANN, HANS-JUERGEN DIPLO CH</b>	<b>DE</b>
<b>FINK, HARALD</b>	<b>DE</b>

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
<b>DEUTSCHES TEXTILFORSCHZENTRUM</b>	<b>DE</b>

**APPL-NO:** DE04001139

**APPL-DATE:** January 17, 1990

**PRIORITY-DATA:** DE04001139A (January 17, 1990), DE03912784A (April 19, 1989)

**INT-CL (IPC):** B01J020/26, C02F001/56, C02F001/62, C07B063/00, C07D487/22, C08G012/12, C08G012/28, C08L029/04, C08L075/04

**EUR-CL (EPC):** C02F001/54; C08G012/04, C08G012/12

**ABSTRACT:**

**CHG DATE=19990617 STATUS=O>In the isolation of organic or inorg. cpds. (I)**

**dissolved, dispersed and/or emulsified in aq. systems (II), esp. organic cpds.**

**with hydrophobic constituents, dyestuffs, dyestuff degradation prods. and/or**

**heavy metal salts, by removing (I) from (II) with a chemical, the novelty is that the chemical is a cyclic oligomer (III), obtd. by condensation of urea, thiourea, urea derivs. and/or thiourea derivs. with dialdehydyes and HCHO.**

**The**

**claim also cover (III) bound chemically and/or physically to a x (IV) which is insol. in water enclosed in (IV). Pref. (III) is a condensation prod. of (thio)urea and/or derivs. with xal and HCHO, pref. a condensation prod. of urea, gloxal and HCHO of formula (IIIA); a condensation prod. of malonaldehyde**

**and/or its deriv. with (thio)urea and/or derivs. and HCHO; or a condensation rprod. of HCHO with 2,6-dioxo-benzo (1,2-c:5,4-c')diimidazole (VA) or 2,8-dioxo-5,11-dihydro-antra(2,3-c:6,7-c') diimidazole (VB). (III) have a deg. of polymerisation of 3-8, (4-6) and mol. wt. 10000-30000. (IV) may be inorg., pref. A1203, kieselghur and/or SiO<sub>2</sub> gel, or an organic polymer, pref. based on a PVA or polyurethane, esp. an ionic polyurethane.**

**USE/ADVANTAGE -**

**The process is claimed esp. for removing dyestuffs and their degradation prods.**

**from waste liquors from textile finishing. It is simple and rapid and uses nontoxic chemicals. Phenols, dyestuffs and dyestuff hydrolysates can be removed from aq. system quantitatively.**

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 4001139 A1

⑯ Int. Cl. 5:

C 08 G 12/12

C 08 G 12/28

C 07 B 63/00

C 07 D 487/22

C 08 L 29/04

C 08 L 75/04

B 01 J 20/26

C 02 F 1/62

C 02 F 1/56

// C08G 73/08,

C08L 79/06,

C08J 9/36,

C08L 29:04,75:04,

C08J 11/00,

C08L 61/24,61/30

⑯ Innere Priorität: ⑯ ⑯ ⑯

19.04.89 DE 39 12 784.2

⑯ Anmelder:

Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West eV,  
4150 Krefeld, DE

⑯ Vertreter:

Hauck, H., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing., 8000  
München; Graalfs, E., Dipl.-Ing., 2000 Hamburg;  
Wehnert, W., Dipl.-Ing., 8000 München; Döring, W.,  
Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr.-Ing.; Beines, U., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 4000 Düsseldorf

⑯ Erfinder:

Buschmann, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem. Dr.; Fink,  
Harald, 4150 Krefeld, DE

⑯ Verfahren zur Isolierung von organischen oder anorganischen Verbindungen

Es wird ein Verfahren zur Isolierung von in wäßrigen Systemen gelösten, dispergierten und/oder emulgierten organischen oder anorganischen Verbindungen, insbesondere organischen Verbindungen mit hydrophoben Bestandteilen, Farbstoffen, Farbstoffabbauprodukten und/oder Schwermetallen, beschrieben, bei dem man die Verbindungen mittels einer Chemikalie aus dem wäßrigen System entfernt. Hierbei wird als Chemikalie ein cyclisches Oligomeres eingesetzt, das durch Kondensation von Harnstoff, Thioharnstoff, Harnstoffderivaten und/oder Thioharnstoffderivaten mit Dialdehyden und Formaldehyd hergestellt ist.

DE 4001139 A1

DE 4001139 A1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Isolierung von in wäßrigen Systemen gelösten, dispergierten und/oder emulgierten organischen oder anorganischen Verbindungen mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Patentanspruchs 1.

Um in wäßrigen Systemen gelöste, dispergierte und/oder emulgierte organische oder anorganische Verbindungen beispielsweise im Rahmen der Abwasseraufbereitung oder der Reinherstellung dieser Verbindungen zu isolieren, sind mehrere Verfahren bekannt.

Neben den klassischen Methoden, wie beispielsweise Destillation, Rektifikation, Kristallisation, die überwiegend für die Reinherstellung der zu isolierenden Verbindungen eingesetzt werden, wendet man insbesondere auch bei der Abwasseraufbereitung Fällungs- und Flockungsverfahren an. So beschreiben Schulz, Fiebig und Herlinger in Textilveredlung 23 (1988, S. 445 ff) Fällungs- bzw. Flockungsreaktionen, um hydrolysierte Reaktivfarbstoffe aus dem Abwasser von Textilveredlungsbetrieben zu entfernen.

Hierbei empfiehlt diese Veröffentlichung, dem mit Substantiv- bzw. Reaktivfarbstoffen beladenen Abwasser als Chemikalie quartäre Ammoniumverbindungen zuzusetzen, wobei diese Ammoniumverbindungen unlösliche Ausfällungen bzw. Ausflockungen ergeben. Bei den in dieser Veröffentlichung empfohlenen quartären Ammoniumverbindungen handelt es sich um ein Amid-Amin-Kondensationsprodukt, ein Mischkondensat organischer Amine mit Formaldehyd oder um ein methylen-verknüpftes Kondensationsprodukt aus Cyanamidderivaten.

Die zuvor beschriebenen Flockungs- bzw. Fällungsschemikalien weisen den Nachteil auf, daß sie als quartäre Ammoniumverbindungen nur eine geringe biologische Abbaubarkeit, die in der Regel unter 10% liegt, besitzen. Ferner ist es von diesen Produkten bekannt, daß sie eine hohe Fischtoxizität aufweisen, so daß bei den bekannten Produkten Vorversuche erforderlich sind, um jeweils ihre exakte Anwendungsmenge zu bestimmen. Dies wiederum führt dazu, daß die quartären Ammoniumverbindungen für die praktische Anwendung nicht geeignet sind, da sich die Farbstoffmengen im Abwasser innerhalb kürzester Zeiten ändern, so daß stets die Gefahr einer Überdosierung an quartären Ammoniumverbindungen vorhanden ist.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der angegebenen Art zur Verfügung zu stellen, mit dem organische oder anorganische Verbindungen besonders einfach und schnell durch Anwendung einer nicht toxischen Chemikalie entfernt werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

Erfindungsgemäß wird somit ein Verfahren zur Isolierung von organischen oder anorganischen Verbindungen, insbesondere organischen Verbindungen mit hydrophoben Bestandteilen, Farbstoffen, Farbstoffabbauprodukten und/oder Schwermetallsalzen, aus wäßrigen Systemen vorgeschlagen, bei dem man diese Verbindungen mittels einer Chemikalie aus den wäßrigen Systemen entfernt. Hierbei setzt man als Chemikalie ein cyclisches Oligomeres ein, das durch Kondensation von Harnstoff, Thioharnstoff, Harnstoffderivaten und/oder Thioharnstoffderivaten mit zweiwertigen Aldehyden (Dialdehyden) und Formaldehyd hergestellt ist.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bilden die hierfür eingesetzten, vorstehend beschriebenen Kondensationsprodukte Ringverbindungen, die abhängig von ihrem chemischen Aufbau und dem pH-Wert sowie der Salzkonzentration in wäßrigen Systemen löslich oder unlöslich sind und mit organischen Verbindungen mit hydrophoben Bestandteilen, Farbstoffen, Farbstoffabbauprodukten und/oder Schwermetallsalzen, Komplexe bilden, wobei die zuvor genannten organischen und anorganischen Verbindungen innerhalb des cyclischen Oligomeren, hergestellt durch Kondensation aus den zuvor genannten Produkten, angeordnet (eingelagert) sind. Da die Löslichkeit der Kondensationsprodukte in Wasser sehr leicht, beispielsweise durch eine pH-Wertänderung oder eine Veränderung der Salzkonzentration bzw. eine entsprechende Verdünnung, verändert werden kann, ist es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, einfach und schnell durch Veränderungen dieser Parameter die jeweiligen organischen oder anorganischen Verbindungen zu isolieren oder einen Überschuß des Kondensationsproduktes aus dem wäßrigen System zu entfernen. Dies wiederum hat zur Folge, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bei Anwendung eines Überschusses des cyclischen Oligomeren die nicht für die Umsetzung mit den zu isolierenden Verbindungen benötigten cyclischen Oligomeren schnell und unproblematisch aus dem wäßrigen System entfernt werden können, so daß sich von daher bei dem erfindungsgemäßen Verfahren keine zusätzlichen Probleme bezüglich einer weiteren Abwasserbelastung, hervorgerufen durch das eingesetzte cyclische Oligomere, ergeben. Auch ist es aus diesem Grund bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht erforderlich, stöchiometrische Mengen an cyclischen Oligomeren einzusetzen, d. h. es müssen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht ständig die Konzentrationen der zu isolierenden Verbindungen bestimmt werden, wie dies bei Verwendung von quartären Ammoniumverbindungen des Standes der Technik erforderlich ist. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, daß das als Kondensationsprodukt ausgebildete cyclische Oligomere im Vergleich zu den vorstehend beim Stand der Technik aufgeführten quartären Ammoniumverbindungen nicht toxisch, insbesondere auch nicht fischtoxisch, ist, so daß allein schon aus diesem Grund eine gefahrlose Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich ist. Dies wiederum bedeutet, daß selbst bei einer Anwendung des cyclischen Oligomeren im Überschuß ein nachträgliches Entfernen des nicht mit der zu isolierenden Verbindung umgesetzten cyclischen Oligomeren nicht erforderlich macht, was wiederum die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens erleichtert.

Grundsätzlich bestehen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mehrere Möglichkeiten, um das cyclische Oligomere den wäßrigen Systemen, die die gelösten, dispergierten und/oder emulgierten organischen oder anorganischen Verbindungen, die aus den wäßrigen Systemen entfernt werden sollen, enthalten, zuzusetzen. So sieht eine ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens vor, daß das cyclische Oligomere den wäßrigen Systemen als festes cyclisches Oligomeres, d. h. insbesondere in Pulverform, zugegeben wird. Um hierbei die Entfernung der zu isolierenden Verbindungen aus den wäßrigen Systemen zu verbessern, empfiehlt

es sich, das cyclische Oligomere zuvor auf eine Korngröße zwischen etwa 2 mm und etwa 10 m, insbesondere auf etwa 500 m und etwa 100 m, zu zermahlen.

Bei einer vorteilhaften weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das cyclische Oligomere dem wäßrigen System gelöst zugesetzt, wodurch die sich bildende Komplexverbindung, die aus dem cyclischen Oligomeren und der zu isolierenden Verbindung besteht, ausfällt bzw. ausflockt. Anschließend wird hierbei die ausgefällte bzw. ausgeflockte Komplexverbindung nach den üblichen Verfahren, beispielsweise durch Abfiltrieren, abgetrennt und danach der pH-Wert und/oder die Salzkonzentration des wäßrigen Systems derart geändert, daß das nicht umgesetzte cyclische Oligomere ausfällt. Ein derartiges Ausfällen des cyclischen Oligomeren kann man dadurch erreichen, daß man den pH-Wert des wäßrigen Systems auf einen Wert zwischen etwa 2 und etwa 10, vorzugsweise zwischen etwa 6 und etwa 8, einstellt und die Salzkonzentration in dem wäßrigen System, beispielsweise durch Verdünnung oder Ionenaustausch, verringert.

Um bei der zuvor beschriebenen Verfahrensvariante das an sich im Wasser unlösliche cyclische Oligomere in die gelöste Form zu überführen, bestehen mehrere Möglichkeiten. So konnte festgestellt werden, daß das cyclische Oligomere entweder in stark sauren oder alkalischen wäßrigen Systemen, d. h. Systemen bei einem pH-Wert zwischen etwa 1 und etwa 3 bzw. etwa 9 und etwa 14, oder in solchen wäßrigen Systemen sehr gut löslich ist, die lösliche anorganische oder organische Salze von einwertigen oder zweiwertigen Kationen, wie beispielsweise Natrium, Kalium, Ammonium und/oder Calcium, enthalten. Hierbei wird die Löslichkeit des cyclischen Oligomeren in Salze enthaltenden wäßrigen Systemen darauf zurückgeführt, daß sich ein entsprechend wasserlöslicher Komplex zwischen dem Kationen und dem cyclischen Oligomeren ausbildet. Bei Anwesenheit von den zu isolierenden Verbindungen, beispielsweise Farbstoffen, Farbstoffabbauprodukten, organischen Verbindungen mit hydrophoben Bestandteilen, wie z. B. Phenolen oder anderen OH-gruppenhaltigen Aromaten, oder Schwermetallsalzen, wird das vom cyclischen Oligomeren komplex gebundene ein- oder zweiwertige Kation durch die zuvor genannten zu isolierenden Verbindungen ausgetauscht, wodurch sich eine unlösliche Komplexverbindung, bestehend aus dem cyclischen Oligomeren und der jeweils zu isolierenden Verbindung, bildet, die dann entsprechend ausfällt bzw. ausflockt und leicht aus dem wäßrigen System entfernt werden kann.

Bei den zuvor beschriebenen beiden Verfahrensvarianten des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das cyclische Oligomere dem wäßrigen System entweder in fester oder in gelöster Form zugesetzt.

Bei einer dritten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens hingegen wird ein cyclisches Oligomeres verwendet, das an einer im wäßrigen System unlöslichen Matrix chemisch und/oder physikalisch gebunden und/oder in dieser Matrix eingeschlossen ist.

So wird beispielsweise bei einer weiteren Verfahrensvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens ein cyclisches Oligomeres eingesetzt, das an einer organischen oder anorganischen Matrix chemisch gebunden ist. Hierfür können generell als Matrix alle Verbindungen eingesetzt werden, die über eine genügende Anzahl von reaktiven Gruppen verfügen, um das cyclische Oligomere unter Ausbildung einer chemischen Bindung zwischen dem cyclischen Oligomeren und der Matrix zu binden. Vorzugsweise wird hierfür eine polymere Matrix, beispielsweise ein Umsetzungsprodukt des cyclischen Oligomeren mit Terephthalsäuredichlorid oder das Reaktionsprodukt des cyclischen Oligomeren mit Polyvinylalkoholen und/oder Polyvinylalkoholderivaten, eingesetzt, wobei die entstehende polymere Matrix insbesondere ein Molekulargewicht zwischen etwa 10 000 und etwa 30 000 aufweist.

Ebenso besteht die Möglichkeit, das cyclische Oligomere anstelle der zuvor beschriebenen chemischen Bindung an die Matrix oder zusätzlich zu der chemischen Bindung an die Matrix physikalisch an eine entsprechende Matrix zu binden. Eine derartige physikalische Bindung des cyclischen Oligomeren an der Matrix kann beispielsweise dadurch erreicht werden, daß man das cyclische Oligomere an einem Ab- und/oder Adsorptionsmittel, wie beispielsweise Aluminiumoxid, Kieselgel, Aktivkohle, Kieselgur und/oder einem Polyurethan, insbesondere einem ionischen Polyurethan, physikalisch bindet. Darüber hinaus kann man das cyclische Oligomere noch in die Hohlräume einer mit entsprechend großen Hohlräumen versehenen Matrix einlagern, wobei hierfür vorzugsweise eine poröse organische polymere Matrix verwendet wird. Um eine derartige Anschlußverbindung des cyclischen Oligomeren in der Matrix herzustellen, wird eine vorzugsweise wäßrige Dispersion der Matrix, insbesondere das bereits zuvor genannte ionische Polyurethan oder der Polyvinylalkohol, mit dem gelösten cyclischen Oligomeren vermischt und anschließend eingetrocknet.

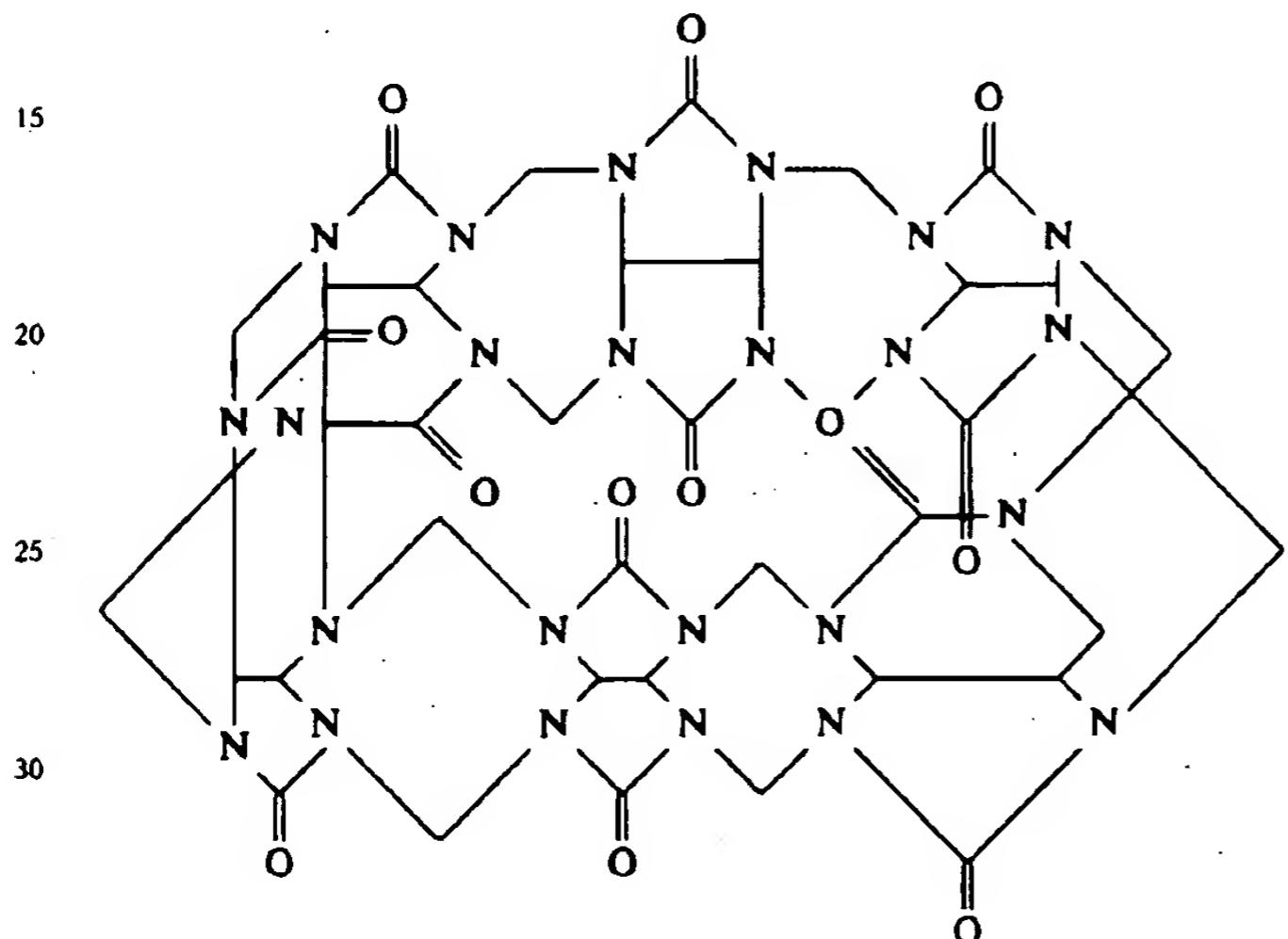
Die zuvor beschriebenen, an einer Matrix gebundenen und/oder in der Matrix eingelagerten cyclischen Oligomeren können grundsätzlich auf zwei verschiedene Weisen angewendet werden. So sieht eine erste Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens vor, daß man das an der Matrix gebundene bzw. eingelagerte cyclische Oligomere in das wäßrige System einbringt, das die zu isolierenden Verbindungen enthält. Hierbei wird ein derartiges cyclisches Oligomeres, das in dem wäßrigen System unlöslich ist, derart in dem wäßrigen System fein verteilt, daß die zu isolierende Verbindung von dem cyclischen Oligomeren komplex gebunden werden kann. Das so beladene cyclische Oligomere wird anschließend abfiltriert und ggf. durch Behandlung mit einer Salzlösung bzw. bei den zuvor genannten pH-Werten zwischen etwa 1 bis etwa 3 oder etwa 9 bis etwa 14 regeneriert.

Bei einer besonders geeigneten zweiten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird hingegen das an der Matrix gebundene und/oder in der Matrix eingelagerte cyclische Oligomere stationär, beispielsweise in einer entsprechenden Säule, angeordnet, während das wäßrige System, das die zu isolierende Verbindung enthält, über und durch das stationär angeordnete und an der Matrix gebundene bzw. in die Matrix eingelagerte cyclische Oligomere geführt wird. Hierbei bildet sich, wie bereits vorstehend beschrieben, eine komplexe Einstellung verbindung zwischen dem cyclischen Oligomeren und der zu isolierenden Verbindung aus, so daß nach Passieren des stationär angeordneten cyclischen Oligomeren das wäßrige System frei von den zu isolierenden Verbindungen ist. Ist die Kapazität des stationär angeordneten cyclischen Oligomeren erschöpft, erfolgt seine

Regeneration, wobei hierfür vorzugsweise die zuvor aufgeführten Salzlösungen, Säuren und/oder Laugen unter den zuvor wiedergegebenen pH-Werten verwendet werden.

Selbstverständlich ist es jedoch auch möglich, das cyclische Oligomere auch ohne dessen Fixierung an einer Matrix stationär, beispielsweise in einer Säule, anzuordnen und das zu reinigende wäßrige System über bzw. durch das stationär angeordnete cyclische Oligomere zu führen. Diese Verfahrensvariante ist jedoch nur in solche Fällen erfolgreich, bei denen das wäßrige System keine der zuvor genannten Zusätze enthält, die eine Überführung des cyclischen Oligomeren von dem unlöslichen Zustand in den löslichen Zustand bewirken.

Besonders gute Ergebnisse bezüglich des Wirkungsgrades bei der Entfernung der zu isolierenden Verbindungen weist eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens auf, bei dem als cyclisches oligomeres Kondensationsprodukt das Reaktionsprodukt von Harnstoff, Glyoxal und Formaldehyd verwendet wird, wobei dieses Kondensationsprodukt die nachfolgend wiedergegebene Strukturformel (1) besitzt.



Formel 1

So konnte festgestellt werden, daß insbesondere Phenole bzw. hydroxyaromatische Verbindungen, Farbstoffe und Farbstoffhydrolysate quantitativ aus wäßrigen Systemen mit dem zuvor wiedergegebenen cyclischen Oligomeren der Formel 1 isoliert werden, wie dies nachfolgend noch anhand der Ausführungsbeispiele näher beschrieben ist.

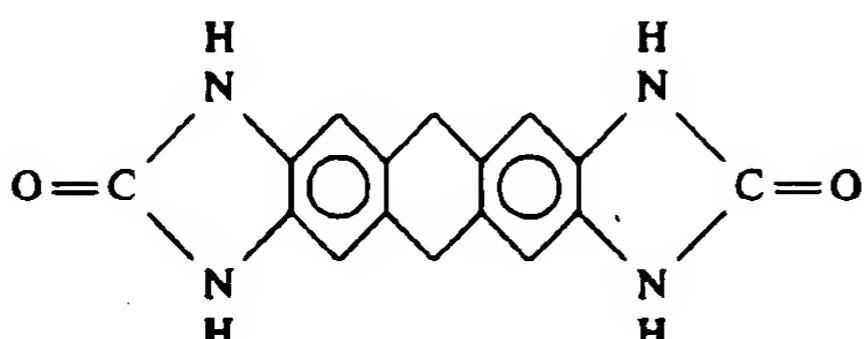
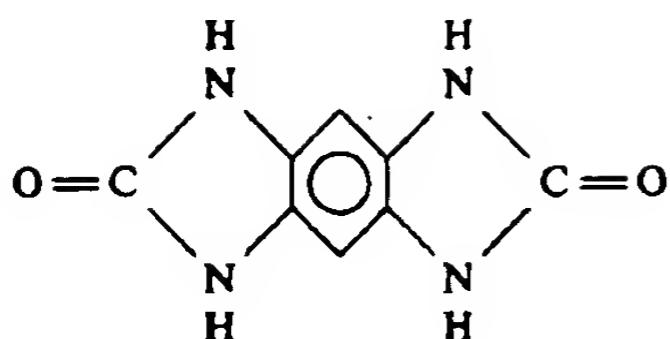
Selbstverständlich ist es möglich, in der Formel 1 den Harnstoff vollständig oder teilweise durch Thioharnstoff zu ersetzen, wodurch die Löslichkeit und das Bindevermögen für die zu isolierenden Verbindungen eines derartigen cyclischen Oligomeren variierbar ist.

Auch lassen sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mit gutem Erfolg solche cyclischen Kondensationsprodukte einsetzen, die durch Umsetzung von Malonaldehyd und/oder einem Derivat davon mit Harnstoff und/oder Thioharnstoff und Formaldehyd hergestellt sind. Ebenso besitzen auch cyclische, aromatenhaltige oligomere Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung der nachfolgend wiedergegebenen Harnstoffderivate gemäß der Formeln 2 und 3 mit Formaldehyd hergestellt sind, die Fähigkeit, die zuvor genannten zu isolierenden Verbindungen aus wäßrigen Systemen auszufällen bzw. auszuflocken. Hierbei sind diese Kondensationsprodukte entweder in Salzlösungen, Säuren oder Laugen bei pH-Werten zwischen etwa 1 und etwa 3 bzw. 9 etwa 14 gut löslich, während sie mit den zuvor genannten Verbindungen entsprechende in wäßrigen Systemen unlösliche Ausfällungen bzw. Ausflockungen bilden.

55

60

65



Selbstverständlich kann man auch anstelle der vorstehend durch die Formeln 2 und 3 wiedergegebenen Harnstoffderivate für die Kondensation mit Formaldehyd entsprechende Thioharnstoffverbindungen einsetzen, wobei die Sauerstoffatome an den mit 1 und 2 gekennzeichneten Kohlenstoffatomen der Formel 2 bzw. die Sauerstoffatome an den mit 3 und 4 gekennzeichneten Kohlenstoffatomen der Formel 3 durch Schwefelatome vollständig ausgetauscht sind. Ebenso kann man neben diesem vollständigen Austausch der Sauerstoffatome durch Schwefelatome auch einen teilweisen Austausch der Sauerstoffatome durch Schwefelatome vornehmen, so daß z. B. in der Formel 2 an dem mit 1 gekennzeichneten Kohlenstoffatom ein Sauerstoffatom und an dem mit 2 gekennzeichneten Kohlenstoffatom ein Schwefelatom oder in der Formel 3 an dem mit 3 gekennzeichneten Kohlenstoffatom ein Schwefelatom und an dem mit 4 gekennzeichneten Kohlenstoffatom ein Sauerstoffatom gebunden ist. Auf diese Weise lassen sich die Eigenschaften, insbesondere die Löslichkeit in wäßrigen Systemen, die sterische Größe des cyclischen Oligomeren sowie das Bindevermögen des cyclischen Oligomeren für die zu isolierenden Verbindungen beliebig variieren.

Üblicherweise variiert der Polymerisationsgrad  $n$  der zuvor beschriebenen cyclischen Oligomeren abhängig von dem chemischen Aufbau und der sterischen Größe der eingesetzten Ausgangsverbindungen zwischen etwa 3 und etwa 8, vorzugsweise zwischen etwa 4 und etwa 6.

Besonders gut und wirtschaftlich kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Reinigung von Abwässern, insbesondere zur Entfernung von Farbstoffen bzw. farbigen Abbauprodukten der Farbstoffe, in der Textilveredlungsindustrie eingesetzt werden. Schon durch eine einmalige Behandlung mit den zuvor beschriebenen cyclischen Oligomeren, insbesondere der zuvor beschriebenen speziellen Verbindungen gemäß Formel 1, waren die deutlich gefärbten Abwässer farblos, was anhand von zahlreichen, aus der laufenden Produktion entnommenen Abwasserproben sowie entsprechenden Labormessungen bestätigt wurde.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

Ein Mol Glyoxal wurde mit einem Mol Harnstoff unter Bildung von Glycoluril umgesetzt. Anschließend wurden 2 Gew.-Teile gepulvertes Glycoluril in einem Gemisch von  $3\frac{1}{2}$  Teilen 40%iger Formaldehydlösung, 10 Teilen Wasser und 6 bis 7 Teilen 35%iger Salzsäure unter Umrühren und Rückfluß erhitzt. Hierbei konnte festgestellt werden, daß das Glycoluril vollständig unter Bildung einer durchsichtigen Haut auf der Oberfläche in Lösung ging. Die so entstandene heiße Lösung wird schockartig in etwa 100 Teile kaltes Wasser eingegossen. Hierbei fiel ein weißer, amorpher Niederschlag an, der abgesaugt und mit Wasser und Alkohol sowie Äther gewaschen wurde. 1 g dieses Niederschlags wurde in 2,2 ml konz. Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst und bei  $110^{\circ}\text{C} - 120^{\circ}\text{C}$  für 30 Minuten bis 60 Minuten behandelt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit der 10fachen Menge eiskaltem Wassers verdünnt. Nach Filtration der Lösung erfolgte eine erneute Erhitzung. Der entstandene Niederschlag war ein cyclisches Oligomeres gemäß Formel 1.

Der Niederschlag wurde in einer alkalischen Lösung (Natronlauge) bei einem pH-Wert von 10 gelöst und mit wäßrigen Lösungen der nachfolgend wiedergegebenen Reaktiv-, Säure- und Dispersionsfarbstoffe in Kontakt gebracht. Hierbei betrug die Konzentration an Farbstoffen in den Lösungen 0,5 g/l sowie 0,05 g/l. Nach Abfiltration der hierdurch entstehende Fällung bzw. Ausflockung wurde visuell und spektralfotometrisch die Restfarbigkeit der Lösung bestimmt. In allen Fällen konnte festgestellt werden, daß 94 bis 97% des ursprünglich in der Lösung enthaltenen Farbstoffes durch die Behandlung entfernt wurde.

Für die vorstehend beschriebene Laboruntersuchung wurden folgende Farbstoffe eingesetzt:

#### Reaktivfarbstoffe:

Drimaren Brill.-blau K-BL (Ciba Geigy)

C.I. Reactive Red 123

C.I. Reactive Blue 29

#### Säurefarbstoffe:

C.I. Basic violette 14

Eriosinorange G (Ciba Geigy)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Dispersionsfarbstoffe:  
Seriline Navy Blue PB-FS (Yorkshire)  
C.J. Disperse Yellow 70

5

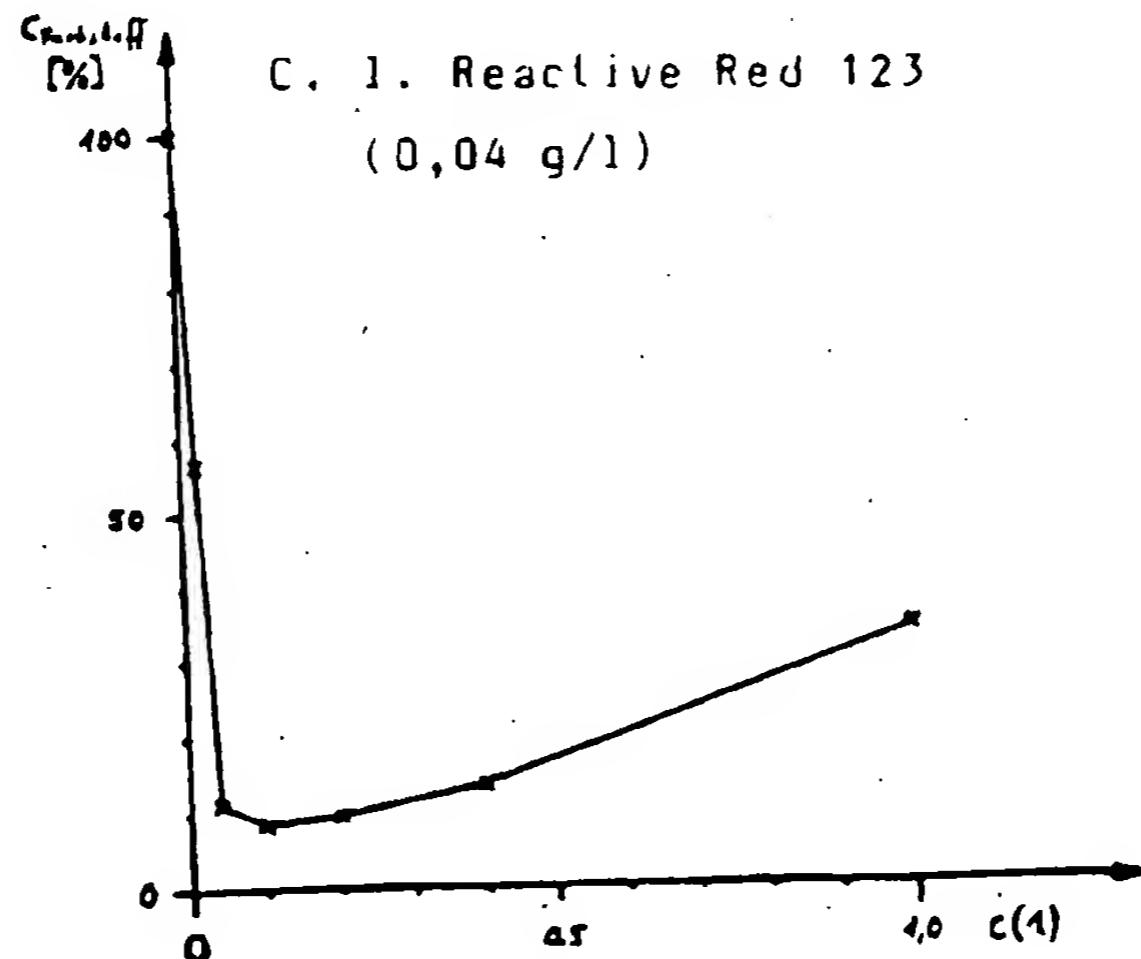
## Beispiel 2

Der zuvor beschriebene, bei der Reaktion von Glyoxal mit Harnstoff und Formaldehyd entstehende Niederschlag wurde in saurer Lösung (Salzsäure, pH-Wert 3) gelöst. Anschließend wurde diese Lösung zu Lösungen von zwei Farbstoffen (Eriosinorange G und Basic violette 14), sowie einem Reaktivfarbstoff (C. I. Reactive Red 123), gegeben, wobei die Farbstofflösungen einmal 0,5 g/l und einmal 0,05 g/l der zuvor genannten Farbstoffe enthielten. Hierbei bildeten sich entsprechende Ausfällungen bzw. Ausflockungen, die leicht von der wäßrigen Lösung abfiltriert werden konnten. Die verbleibenden wäßrigen Lösungen wurden sowohl visuell als auch spektralfotometrisch auf Restfarbigkeit untersucht, wobei festgestellt wurde, daß durch die Ausfällung zwischen etwa 92% und etwa 96% der ursprünglich in der Lösung befindlichen Farbstoffe entfernt wurden.

15

## Beispiel 3

In Anlehnung an die von Schulz et al in Textilveredlung, 23 (1988), 445 beschriebenen Versuche wurde der Reaktivfarbstoff C. I. Reactive Red 123 hydrolysiert (pH-Wert 11, T: 80°C, t 2 Stunden). Anschließend wurde zu diesem Hydrolysat unterschiedliche Mengen der in Wasser gelösten und vorstehend durch die Formel 1 beschriebenen Verbindung zugegeben, wobei der Komplex der hydrolysierten Farbstoffe ausfiel. Nach Abfiltration wurde die Restfarbigkeit der Lösung spektral fotometrisch bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messung sind in der folgenden Abbildung grafisch dargestellt, wobei auf der Y-Achse die Konzentration des Farbstoffhydrolysat C in Prozent und auf der X-Achse die Feststoffkonzentration der Verbindung gemäß Formel 1 in g/l angegeben sind. Der pH-Wert der eingesetzten Lösung der Verbindung gemäß Formel 1 betrug 11.

20  
25

30

## Beispiel 3

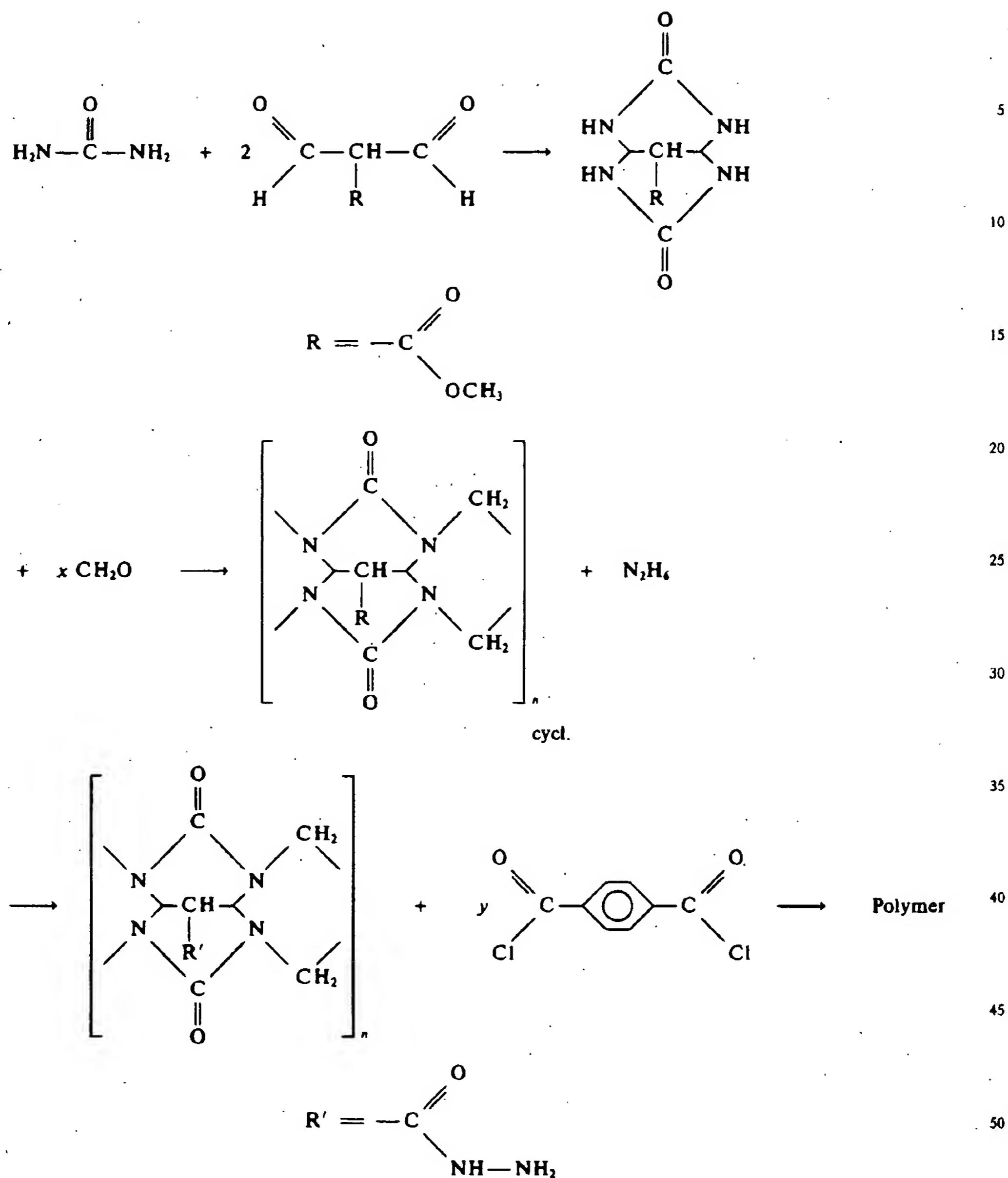
Eine wäßrige Lösung von Phenol, die 0,5 g/l Phenol enthielt, wurde mit einer wäßrigen Lösung der Verbindung gemäß Formel 1 zusammengegeben, wobei die zuletzt genannte Lösung einen pH-Wert von 10 aufwies. Hierbei konnte festgestellt werden, daß sofort beim Vermischen der beiden Lösungen ein Niederschlag entstand, der entsprechend abfiltriert werden konnte. Im Filtrat wurde gaschromatografisch die Konzentration an Restphenol festgestellt. Sie war kleiner als 0,00005 g/l.

35

## Beispiel 4

60 1 Mol Harnstoff wurde mit 1 Mol eines C<sub>2</sub> substituierten Malonaldehyds unter Ausbildung eines substituierten Harnstoffderivates umgesetzt und anschließend wie in Beispiel 1 durch Zugabe von Formaldehyd zyklisiert, wobei n 6 war. Anschließend wurde unter Kühlung zu einer wäßrigen Lösung des Kondensationsproduktes Hydrazin im Überschuß zugesetzt. Das hierbei entstehende Hydrazid wurde mit Terephthalsäuredichlorid im Überschuß umgesetzt, wobei das entstehende Polymer ein Molekulargewicht zwischen 15 000 und 30 000 hatte.

65



Das so an einer polymeren Matrix gebundene cyclische Oligomere wurde in einer Säule stationär angeordnet. Anschließend wurden verschiedene wäßrige Farbstofflösungen, entnommen aus der laufenden Produktion eines Textilveredlungsbetriebes, zuerst über einen Kationen- und dann über einen Anionenaustauscher zur Entfernung der Salze und anschließend über die mit dem cyclischen Oligomeren gefüllte Säule geführt und nach Verlassen der Säule visuell auf Restfarbigkeit beurteilt. Hierbei konnte festgestellt werden, daß alle wäßrigen Proben nach der Behandlung in der Säule farblos waren. Die mit Farbstoffen bzw. Farbstoffabbauprodukten beladene Säule wurde mit einer 2 g/l Kochsalz enthaltenden wäßrigen Lösung gespült. Hierbei war das Eluat intensiv farbig. Für das Regenerieren der Säule wurden 500 ml der zuvor genannten Kochsalzlösung benötigt, wobei mit dieser Säule zuvor 10 l farbiges Abwasser gereinigt werden konnte.

## Beispiel 5

65

Das gemäß Beispiel 1 hergestellte und in der Formel 1 vorstehend wiedergegebene cyclische Oligomere

wurde in gelöster Form (Wasser, pH-Wert: 3) in eine wäßrige Dispersion eines ionischen Polyurethans gegeben. Anschließend wurde unter ständigem Rühren das Wasser eingedampft, bis ein trockenes Pulver resultierte. Das so hergestellte Pulver, bestehend aus dem cyclischen Oligomeren, physikalisch gebunden und eingelagert in dem ionischen Polyurethan (als Matrix), wurde gemäß Beispiel 4 in einer Säule stationär angeordnet und dort mit den in Beispiel 4 beschriebenen Farbstofflösungen gemäß den vorstehenden Ausführungen behandelt. Selbst nach einem 20maligen Regenerieren der beladenen Säule war die zur Reinigung von 200 ml Abwasser benutzte Säule noch in der Lage, weitere 1000 l des farbigen Abwassers zu reinigen, so daß das cyclische Oligomere fest in der polymeren Matrix eingebettet war und dort nicht ausgewaschen wurde.

10

## Beispiel 6

Das gemäß Beispiel 1 hergestellte und in der Formel 1 wiedergegebene cyclische Oligomere wurde auf eine Korngröße zwischen 500 m und 250 m zermahlen. Anschließend wurde das pulvelförmige cyclische Oligomere in einer Säule gemäß den Beispielen 4 und 5 gegeben und dort mit verschiedenen wäßrigen Farbstofflösungen bzw. Dispersionen, entnommen aus der laufenden Produktion eines Textilveredlungsbetriebes, behandelt. Zuvor waren diese Farbstofflösungen bzw. -dispersionen (Abwasserproben) auf einen pH-Wert von 5 eingestellt worden und über einen Kationen- und Anionenaustauscher geschickt worden, um so die in den Abwasserproben enthaltenen Salze zu entfernen.

Mit dem in der Säule angeordneten cyclischen Oligomeren (10 g) konnte jeweils 5 l farbiges Abwasser soweit gereinigt werden, daß das Eluat nach dem Verlassen der Säule farblos war. Zum Regenerieren der Säule waren 600 ml der in Beispiel 4 genannten Kochsalzlösung notwendig.

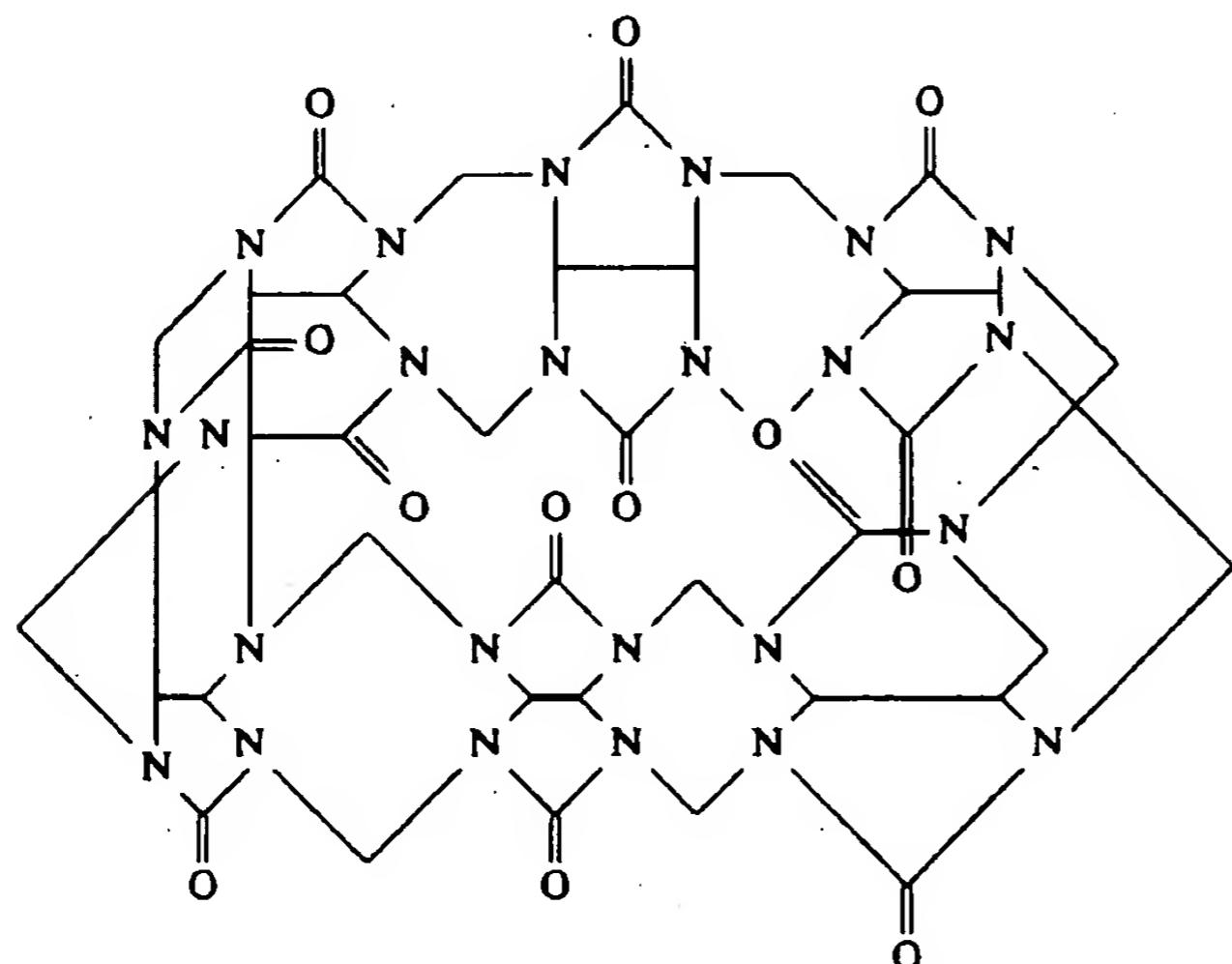
Nachdem die Säule mit 375 l Abwasser in 25 Chargen mit einem jeweils zwischen den Chargen durchgeföhrtes Regenerieren durchströmt worden war, wurde das cyclische Oligomere nach dem letzten Regenerieren aus der Säule entnommen und getrocknet. Durch Rückwägung wurde der Verlust an cyclischen Oligomeren bestimmt. Er betrug 300 mg.

30

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Isolierung von in wäßrigen Systemen gelösten, dispergierten und/oder emulgierten organischen oder anorganischen Verbindungen, insbesondere organischen Verbindungen mit hydrophoben Bestandteilen, Farbstoffen, Farbstoffabbauprodukten und/oder Schwermetallsalzen, bei dem man die Verbindungen mittels einer Chemikalie aus dem wäßrigen System entfernt, dadurch gekennzeichnet, daß man als Chemikalie ein cyclisches Oligomeres einsetzt, das durch Kondensation von Harnstoff, Thioharnstoff, Harnstoffderivaten und/oder Thioharnstoffderivaten mit Dialdehyden und Formaldehyd hergestellt ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein festes cyclisches Oligomeres dem wäßrigen System zusetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein in Wasser gelöstes cyclisches Oligomeres dem wäßrigen System zusetzt und nach Zugabe die entstehenden Komplexverbindungen abtrennt und danach den pH-Wert und/oder die Salzkonzentration des wäßrigen Systems verändert.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man den pH-Wert des wäßrigen Systems auf einen Wert zwischen etwa 2 und etwa 10, vorzugsweise zwischen etwa 6 und etwa 8, einstellt.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Salzkonzentration des wäßrigen Systems verringert.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Salzkonzentration durch Verdünnung oder Ionenaustausch verringert.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das cyclische Oligomere durch Zugabe eines Salzes, insbesondere eines Alkali- oder Erdalkalisalzes, löst.
8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein cyclisches Oligomeres einsetzt, das an einer im wäßrigen System unlöslichen Matrix chemisch und/oder physikalisch gebunden und/oder in der Matrix eingeschlossen ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix eine anorganische Matrix, insbesondere Aluminiumoxid, Kieselgur und/oder Kieselgel, ist.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix eine polymere organische Matrix, insbesondere eine Matrix auf Basis eines Polyvinylalkohols oder eines Polyurethans, ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das an der Matrix chemisch und/oder physikalisch gebundene und/oder in der Matrix eingeschlossene cyclische Oligomere stationär anordnet und hierüber das wäßrige System führt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das mit der zu isolierenden Verbindung beladene, chemisch und/oder physikalisch an der Matrix gebundene und/oder in der Matrix eingeschlossene cyclische Oligomere durch Behandlung mit einer Salzlösung, insbesondere einer wasserlöslichen Alkali- oder Erdalkali-Salzlösung, regeneriert.
13. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als cyclisches Oligomeres das Kondensationsprodukt von Harnstoff und/oder Thioharnstoff und/oder Derivaten davon mit Glyoxal und Formaldehyd verwendet.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als cyclisches Oligomeres das Kondensationsprodukt von Harnstoff, Glyoxal und Formaldehyd gemäß der nachfolgenden Strukturformel (1)

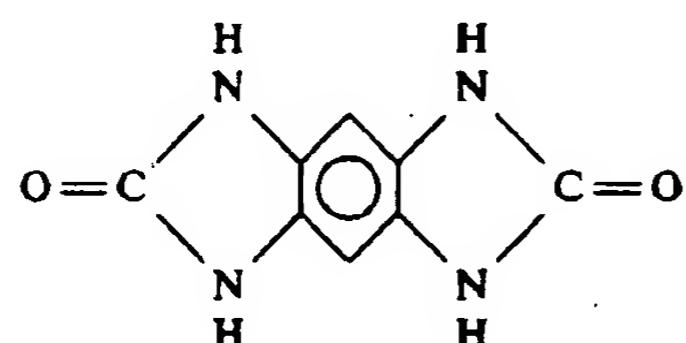


Formel 1

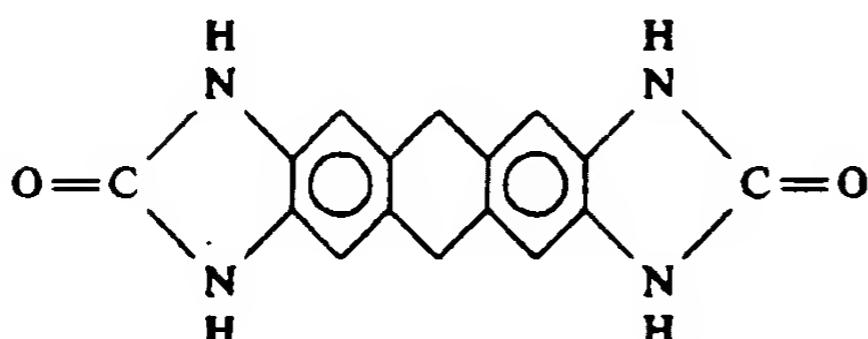
einsetzt.

15. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als cyclisches Oligomeres das Kondensationsprodukt von Malonaldehyd und/oder ein Derivat davon mit Harnstoff und/oder Thioharnstoff und/oder Derivaten davon und Formaldehyd einsetzt.

16. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als cyclisches Oligomeres das Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit



oder



einsetzt.

17. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als cyclisches Oligomeres ein Kondensationsprodukt mit einem Polymerisationsgrad  $n$  zwischen 3 und 8, vorzugsweise zwischen 4 und 6, einsetzt.

18. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche zur Entfernung von Farbstoffen oder Farbstoffabbauprodukten aus Abwässern der Textilveredlungsindustrie.

19. Cyclisches Oligomeres zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es durch Kondensation von Harnstoff, Thioharnstoff, Harnstoffderivaten und/oder Thioharnstoffderivaten mit Dialdehyden und Formaldehyd hergestellt und chemisch und/oder physikalisch an einer in Wasser unlöslichen Matrix gebunden und/oder in der Matrix eingelagert ist.

20. Cyclisches Oligomeres nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix eine anorganische Matrix, insbesondere Aluminiumoxid, Kieselgur und/oder Kieselgel, oder eine in Wasser unlösliche organische Matrix, insbesondere eine polymere Matrix, ist

DE 40 01 139 A1

21. Cyclisches Oligomeres nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die polymere Matrix ein Molekulargewicht zwischen 10 000 und 30 000 aufweist.

22. Cyclisches Oligomeres nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die polymere Matrix eine Matrix auf Basis eines Polyvinylalkohols und/oder eines Polyurethans, insbesondere eines ionischen Polyurethans, ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

10